

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-221625

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

G03C 1/035
G03C 1/00
G03C 7/00
G03C 7/20
G03C 7/407

(21)Application number : 11-022951

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1999

(72)Inventor : OZEKI KATSUHISA
TAKADA KATSUYUKI
DEGUCHI YASUAKI
YONEYAMA HIROYUKI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silver halide color photographic sensitive material excellent in very rapid processability.

SOLUTION: The silver halide color photographic sensitive material has at least a yellow dye forming coupler-containing silver halide emulsion layer, a magenta dye forming coupler-containing silver halide emulsion layer and a cyan dye forming coupler-containing silver halide emulsion layer on the substrate. The yellow dye forming coupler-containing silver halide emulsion layer is situated on a side remoter from the substrate than at least one of the magenta dye forming coupler-containing silver halide emulsion layer and the cyan dye forming coupler-containing silver halide emulsion layer and $\geq 50\%$ of the total projected area of all silver halide grains contained in the yellow dye forming coupler-containing silver halide emulsion layer is occupied by flat platy grains having an average aspect ratio of ≥ 2 and containing at least ≥ 80 mol% silver chloride.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-221625
(P2000-221625A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

| | | | |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) |
| G 0 3 C 1/035 | | G 0 3 C 1/035 | H 2 H 0 1 6 |

B 2 H 0 2 3

C

G

L

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-22951

(22)出願日 平成11年1月29日(1999.1.29)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 大関 勝久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 高田 勝之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料及びカラー画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 超迅速処理適性に優れるハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に少なくとも、イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー感光材料において、イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層が、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層またはシアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一方よりも、支持体から離れた側に位置しており、かつ該イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層中に含まれる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上が、平均アスペクト比2以上であり、少なくとも80モル%以上の塩化銀を含有する平板状粒子であるハロゲン化銀写真感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも、イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー感光材料において、イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層が、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層またはシアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一方よりも、支持体から離れた側に位置しており、かつ該イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層中に含まれる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上が、平均アスペクト比2以上であり、少なくとも80モル%以上の塩化銀を含有する平板状粒子であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】 平板状粒子が{111}主面を有することを特徴とする請求項1に記載の感光材料。

【請求項3】 平板状粒子が{100}主面を有することを特徴とする請求項1に記載の感光材料。

【請求項4】 平板状粒子が全銀量に対して少なくとも0.1モル%の沃化銀を含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀感光材料。

【請求項5】 平板状ハロゲン化銀粒子の体積換算球相当径が0.6μm以下であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀感光材料。

【請求項6】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後に現像処理する画像形成方法において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が請求項1～5のいずれか1項のハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像時間20秒以下で処理することを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は迅速処理適性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料、およびそれを用いた画像形成方法に関するものである。さらに詳しくは、平板状の塩化銀、あるいは塩化銀含有量の高い塩臭化銀、塩沃化銀もしくは塩沃臭化銀からなる粒子を用いて、発色現像での画像形成時間、漂白定着時間および水洗時間を短縮できるハロゲン化銀カラー写真感光材料および該感光材料を用いた画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】写真処理サービスの業界では、顧客の待ち時間短縮、生産性向上などのために迅速処理可能で高画質な感光材料が望まれている。この目的のために塩化

銀含有量の高い、所謂高塩化銀粒子（塩化銀含有率80%以上の粒子を意味し、以後高塩化銀粒子という）を利用する技術が種々提案されている。高塩化銀粒子を用いることで現像速度が速まり、かつ処理液の再利用性が高まるなどの利点が得られる。現在、カラー印画紙等のプリント用感光材料は高塩化銀粒子を用いるタイプが主流を占めるに至っており、発色現像時間45秒、全処理時間4分未満で行われる処理が通常である（例えば富士写真フイルム（株）製カラー処理CP45X等）。しかしながら、他のカラー画像形成方法（例えば静電転写方式、熱転写方式等）と比較すると満足いくレベルではなく、さらに全処理時間の短縮が要求されており、トータル処理時間1分未満が望まれている。

【0003】上記超迅速処理を達成するために、処理液および感光材料の両面から研究がなされている。超迅速処理を達成するためには

- ・発色現像
- ・漂白定着
- ・水洗安定化

20 の各工程を短縮する必要がある。発色現像処理については、高温化、高pH化および発色現像主薬の高濃度化等が試みられており、さらには現像促進剤を加えることも知られている。現像促進剤としては、英国特許第811,185号に記載の1-フェニル-3-ピラゾリドン、米国特許第2,417,514号に記載のN-メチル-p-アミノフェノール、特開昭50-15554号記載のN,N,N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。しかしながらこれらの技術を用いても上記の超迅速処理は容易ではなかった。また、漂白時間短縮のためには、高温化、低pH化、漂白成分の高濃度化等が試みられている。しかしながら、漂白液の安定性が悪化したり、シアン色素のロイコ化によるシアン濃度の低下（Blx退色）が生じたり、漂白成分（主としてエチレンジアミン4酢酸鉄塩）の水洗不良が生じる問題があった。

【0004】水洗工程では、イオン交換水を用いて水中の塩濃度を低減したり、水洗水の温度を上げて水洗効率を上げる検討がされているが、イラジエーション防止染料や増感色素等の洗い出しが不十分であり、水洗時間の短縮には新たな技術開発が望まれていた。また、特開平7-239538号および特開平7-239539号にはイエローカプラーを含有する層をマゼンタカプラーを含有する層およびシアンカプラーを含有する層の少なくとも一層よりも、支持体から遠くに塗設することにより発色現像の迅速化を図る旨の記載がある。しかしながら該技術では十分な超迅速化が得られないばかりでなく、圧力によるイエロー発色層での乳剤かぶりの発生という問題を生じた。

【0005】迅速処理適性に優れた高塩化銀粒子は通常の製造条件では{100}面を外表面とする粒子（以下

{100} 粒子という) になる傾向があり、実用的に用いられてきた粒子も立方体であった。近年では比表面積(体積に対する表面積の割合)が大きく、そのために有効に分光増感できる平板状の{100} 粒子も開発され、その例が米国特許第5320938号明細書、同5264337号明細書、同5292632号明細書等に開示されている。しかしながら、高塩化銀{100} 粒子は常用の臭化銀粒子に比較してかぶり易いという問題を有していた。この問題を克服するために、高塩化銀で{111} 面を外表面とする粒子(以下{111} 粒子という)が利用された。この例が特開平6-138619号に開示されている。高塩化銀で{111} 粒子を製造するためには特別の工夫が必要である。Weyは米国特許第4399215号でアンモニアを用いて高塩化銀*

* 平板粒子を製造する方法を開示している。この方法で製造された粒子はアンモニアを用いているため、溶解度の高い塩化銀粒子をさらに高い溶解度で製造することとなり、実的に有用な小サイズ粒子を製造するには困難を生じた。また製造時のpHが8~10と高いためかぶりが発生しやすいという不利を有していた。Maskaskyは米国特許第5061617号明細書でチオシアン酸塩を用いて製造した高塩化銀{111} 型粒子を開示している。チオシアン酸塩はアンモニア同様塩化銀の溶解度を増大せしめる。溶解度を高めることなく、高塩化銀粒子において{111} 面を外表面とする粒子を形成するために粒子形成時に添加剤(晶相制御剤)を添加する方法が知られている。以下に示す。

| 特許番号 | 晶相制御剤 | 発明者 |
|---------------|--------------------------|--------|
| 米国特許第4400463号 | アザインデン類+ チオエーテルペプタイザー | マスカスキー |
| 米国特許第4783398号 | 2-4-ジチアゾリジノン | 御舩等 |
| 米国特許第4713323号 | アミノピラゾロピリミジン | マスカスキー |
| 米国特許第4983508号 | ビスピリジニウム塩 | 石黒等 |
| 米国特許第5185239号 | トリアミノピリミジン | マスカスキー |
| 米国特許第5178997号 | 7-アザインドール系化合物 | マスカスキー |
| 米国特許第5178998号 | キサンチン | マスカスキー |
| 特開昭64-70741号 | 色素 | 西川等 |
| 特開平3-212639号 | アミノチオエーテル | 石黒 |
| 特開平4-283742号 | チオ尿素誘導体 | 石黒 |
| 特開平4-335632号 | トリアゾリウム塩 | 石黒 |
| 特開平2-32号 | ビスピリジニウム塩 | 石黒等 |
| 特願平7-146891号 | モノピリジニウム塩 | 大関等 |

以上のように技術開発が進められた。平板粒子は体積に対する表面積(比表面積)が大きく、増感色素を多量に吸着できる点で分光増感にとっては好ましいが、それだけ増感色素の洗い出しが困難となり、処理後に残存した増感色素に起因する着色(残色)の問題が深刻となる。

【0006】これを、改良する技術が{100} 高塩化銀平板については米国特許第5, 674, 674号に、また{111} 高塩化銀平板について特願平10-123789号に開示されている。しかしながら、さらに迅速に洗い出し可能な技術、即ち残色に起因するかぶりを抑制する技術が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は迅速処理適性に優れるハロゲン化銀カラー写真感光材料、およびそれを用いた画像形成方法を提供することにある。さらに詳しくは、平板状の塩化銀、あるいは塩化銀含有量の高い塩臭化銀、塩沃化銀もしくは塩沃臭化銀からなる粒子を用いて、発色現像での画像形成時間、漂白定着時間および水洗時間を著しく短縮できるハロゲン化銀カラー写真感光材料および該感光材料を用いた画像形成方法を提供することである。

30 【0008】

【発明を解決するための手段】本発明の目的は以下の方法により達成された。

1. 支持体上に少なくとも、イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー感光材料において、イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層が、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層またはシアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一方よりも、支持体から離れた側に位置しており、かつ該イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層中に含まれる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上が、平均アスペクト比2以上であり、少なくとも80モル%以上の塩化銀を含有する平板状粒子であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

2. 平板状粒子が{111} 主面を有することを特徴とする1項に記載の感光材料。

3. 平板状粒子が{100} 主面を有することを特徴とする1項に記載の感光材料。

4. 平板状粒子が全銀量に対して少なくとも0.1モル%の沃化銀を含有することを特徴とする1項に記載のハロゲン化銀感光材料。

5. 平板状ハロゲン化銀粒子の体積換算球相当径が0.6 μm 以下であることを特徴とする1項に記載のハロゲン化銀感光材料。

6. ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後に現像処理する画像形成方法において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が1～5項のいずれか1項のハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とするカラー画像形成方法。

7. 1～6項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像時間20秒以下で処理することを特徴とするカラー画像形成方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

【0010】はじめに本発明で使用する平板状ハロゲン化銀粒子について詳細に説明する。平板粒子の厚み方向に垂直な1組の平行な面を主面という。{111}平板粒子は{111}面を主面とした平板粒子である。{111}平板粒子形成に関しては、前記表中に記載されているように種々の晶相制御剤を用いる方法が開示されているが、特開平2-32号に記載された化合物(化合物例1～42)が好ましく、特願平6-333780号に記載されている晶相制御剤1～29が特に好ましい。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0011】{111}平板粒子はふたつの平行な双晶面を形成することにより得られる。双晶面の形成は温度、分散媒(ゼラチン)、ハロゲン濃度等により左右されるのでこれらの適当な条件を設定しなければならない。晶相制御剤を核形成時に存在させる場合にはゼラチン濃度は0.1%～10%が好ましい。塩化物濃度は0.01モル/リットル以上、好ましくは0.03モル/リットル以上である。また、粒子を単分散化するためには、核形成に際して晶相制御剤を用いないのが好ましいことが特開平8-184931号に開示されている。晶相制御剤を核形成時に用いない場合にはゼラチン濃度は0.03%～10%、好ましくは0.05%～1.0%である。塩化物濃度は0.001モル/リットル～1モル/リットル、好ましくは0.003モル/リットル～0.1モル/リットルである。核形成温度は2℃～90℃まで任意の温度を選べるが5℃～80℃が好ましく、特に5℃～40℃が好ましい。

【0012】最初の核形成段階で平板粒子の核が形成されるが、核形成直後には反応容器内には平板粒子以外の核も多数含まれる。そのため、核形成後、熟成を行い、平板粒子のみを残存させ他を消滅させる技術が必要となる。通常のアストル熟成を行うと、平板粒子核も溶

解消滅するため、平板粒子核が減少し、結果として得られる平板粒子のサイズが増大してしまう。これを防止するために、晶相制御剤を添加する。特にフタル化ゼラチンを併用することで、晶相制御剤の効果を高め、平板粒子の溶解を防止できる。熟成中のpAgは特に重要であり、銀塩化銀電極に対して60～130mVが好ましい。次に、形成した核を物理熟成及び銀塩とハロゲン化合物の添加により、晶相制御剤存在下に成長させる。この際には、塩化物濃度は5モル/リットル以下、好ましくは0.05～1モル/リットルである。粒子成長時の温度は10℃～90℃の範囲で選択できるが、30℃～80℃の範囲が好ましい。晶相制御剤の全使用量は完成乳剤中のハロゲン化銀1モルあたり、 6×10^{-5} モル以上、特に 3×10^{-4} モル～ 6×10^{-2} モルが好ましい。晶相制御剤の添加時期としては、ハロゲン化銀粒子の核形成時から物理熟成、粒子成長途中のどの時期でもよい。添加後より{111}面が形成を開始する。晶相制御剤は予め反応容器内に添加してもよいが、小サイズ平板粒子形成する場合には、粒子成長とともに反応容器内に添加し、その濃度を増大させるのが好ましい。

【0013】核形成時に使用した分散媒量が成長にとって不足の場合には添加により補う必要がある。成長には10g/リットル～100g/リットルのゼラチンが存在するのが好ましい。補うゼラチンとしてはフタル化ゼラチンあるいはトリメリットゼラチンが好ましい。粒子形成時のpHは任意であるが中性から酸性領域が好ましい。

【0014】次に{100}平板粒子について説明する。{100}平板粒子は{100}面を主平面とした平板状粒子である。該主平面の形状は、直角平行四辺形形状または、該直角平行四辺形のある一つの角が欠落した3～5角形状(欠落した形状とは、その角を頂点とし、その角をなす辺によって形成される直角三角形部分)、または該欠落部分が2つ以上4つ以下存在する4～8角形状等がある。欠落した部分を補った直角平行四辺形形状を、補充四辺形とすると、該直角平行四辺形および該補充四辺形の隣接辺比率(長辺の長さ/短辺の長さ)は1～6、好ましくは1～4、より好ましくは1～2である。

【0015】{100}主平面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子の形成法としては、ゼラチン水溶液のような分散媒中に銀塩水溶液とハロゲン化合物塩水溶液を攪拌しながら添加、混合することにより行うが、この時、例えば、特開平6-301129号、同6-347929号、同9-34045号、同9-96881号では、ヨウ化銀またはヨウ化物イオンを、あるいは、臭化銀または臭化物イオンを存在させ、塩化銀との結晶格子の大きさの違いから核に歪みを生じさせ、螺旋転位の様な異方成長性を付与する結晶欠陥を導入する方法が開示されている。該螺旋転位が導入されると、低過飽和条件ではそ

10

20

30

40

50

の面での2次元核の形成が律速ではなくなるため、この面での結晶化が進み、螺旋転位を導入することによって平板状の粒子が形成される。ここで低過飽和条件とは臨界添加時の好ましくは35%以下、より好ましくは2~20%を示す。該結晶欠陥が螺旋転位であると確定されたわけでは無いが、転位の導入された方向、あるいは粒子に異方成長性が付与される事から螺旋転位である可能性が高いと考えられている。平板粒子をより薄くする為には、導入された該転位保持が好ましい事が特開平8-122954号、同9-189977号に開示されている。

【0016】また、特開平6-347928号ではイミダゾール類、3,5-ジアミノトリアゾール類を用いたり、特開平8-339044号ではポリビニルアルコール類を用いるなどして、{100}面形成促進剤を添加して{100}平板粒子を形成する方法が開示されている。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】本発明において高塩化銀粒子とは塩化銀含有量が80mol%以上の粒子をいうが、95mol%以上が塩化銀であることが好ましい。本発明の粒子はコア部とコア部を取り巻くシェル部よりなる、いわゆるコア/シェル構造をしていることが好ましい。コア部は90mol%以上が塩化銀であることが好ましい。コア部はさらに、ハロゲン組成の異なる二つ以上の部分からなっているてもよい。シェル部は全粒子体積の50%以下であることが好ましく、20%以下であることが特に好ましい。シェル部はヨウ化銀もしくは沃臭塩化銀であることが好ましい。シェル部は0.5mol%から13mol%のヨウ素を含有することが好ましく、1mol%から13mol%で含有することが特に好ましい。ヨウ化銀の全粒子中の含有量は5mol%以下が好ましく、1mol%以下が特に好ましい。臭化銀含有率もコア部よりもシェル部が高いことが好ましい。臭化銀含有率は20mol%以下が好ましく、5mol%以下が特に好ましい。

【0018】本発明のハロゲン化銀粒子は平均粒子サイズ(体積換算球相当直径)に特に制限はないが、好ましくは0.1 μ m~0.8 μ m、特に好ましくは0.1 μ m~0.6 μ mである。本発明のハロゲン化銀が平板粒子は、円相当直径は好ましくは0.2~1.0 μ mである。ここでハロゲン化銀粒子の直径とは、電子顕微鏡写真における粒子の投影面積に等しい面積の円の直径を云う。また、厚みは0.2 μ m以下、好ましくは0.1 μ m以下、特に好ましくは0.06 μ m以下である。本発明においてイエロー色素形成カプラーを含有する全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上が、平均アスペクト比(その直径/厚みの比)2以上であり、好ましくは5以上20以下である。一般に平板粒子は、2つの平行な面を有する平板状であり、したがって本発明における

「厚み」とは平板粒子を構成する2つの平行な面の距離

で表される。本発明のハロゲン化銀粒子の粒子サイズの分布は、多分散でも単分散でもよいが、単分散であることがより好ましい。特に全投影面積の50%以上を占める平板粒子の円相当直径の変動係数が20%以下が好ましい。理想的には0%である。

【0019】晶相制御剤が粒子形成後も粒子表面に存在すると、増感色素の吸着や現像に影響を与える。そのため、晶相制御剤は粒子形成後に除去することが好ましい。ただし、晶相制御剤を除去した場合、高塩化銀{111}平板粒子は、通常条件では{111}面を維持するのが困難である。したがって、増感色素等写真的に有用な化合物で置換して粒子形態を保持することが好ましい。この方法については、特開平9-80656号、特開平9-106026号、米国特許第5,221,602号明細書、同第5,286,452号、同第5,298,387号、同第5,298,388号、同第5,176,992号等に記載されている。

【0020】上記方法により晶相制御剤は粒子から脱着するが、脱着した晶相制御剤を水洗により乳剤外へ除去するのが好ましい。水洗温度としては、保護コロイドとして通常用いられるゼラチンが凝固しない温度で行うことができる。水洗方法としては、フロキュレーション法や限外ろ過法等の種々の公知技術を用いることができる。水洗温度は40℃以上が好ましい。また、晶相制御剤は低pHで粒子より脱着が促進される。従って、水洗工程のpHは粒子が過度に凝集しない限りの低いpHが好ましい。

【0021】本発明のハロゲン化銀粒子には周期律表VII属金属、即ちオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄から選ばれた金属のイオンまたはその錯イオンを単独または組み合わせる用いることができる。更にこれらの金属は、複数種用いてもよい。

【0022】上記金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水溶液中に添加するか、あるいは予め、金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形でハロゲン化銀乳剤に添加し、この乳剤を溶解させる等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子に含有せしめることができる。また、金属イオンを該粒子中に含有せしめるには、粒子形成前、粒子形成、粒子形成直後のいずれかで行うことができるが、この添加時期は、金属イオンを粒子のどの位置にどれだけの量含有させるかによって変えることができる。

【0023】本発明のハロゲン化銀粒子には、用いる金属イオンの提供化合物のうち50mol%以上、好ましくは80mol%以上が、より好ましくは100mol%がハロゲン化銀粒子表面から粒子体積の50%以下に相当するまでの表面層に局在しているのが好ましい。この表面層の体積は好ましくは30%以下である。金属イオンを

表面層に局在させることは、内部感度の上昇を抑制し、高感度を得るのに有利である。こうしたハロゲン化銀粒子の表面層に集中させて金属イオン提供化合物を含有せしめるには、例えば表面層を除いた部分のハロゲン化銀粒子（コア）を形成した後、表面層を形成するための水溶性銀塩溶液とハロゲン化物水溶液の添加にあわせて金属イオン提供化合物を供給することで行うことができる。

【0024】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、第VIII族金属以外に、その乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して、 $10^{-9} \sim 10^{-2}$ モルが好ましい。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感される。化学増感法としてはいわゆる金化合物による金増感法（例えば米国特許第2,448,060号、同3,320,069号）、イリジウム、白金、ロジウム、パラジウム等の金属による増感法（例えば米国特許第2,448,060号、同2,566,245号、同2,566,263号）、含硫黄化合物を用いる硫黄増感法（例えば米国特許第2,222,264号）、セレン化合物を用いるセレン増感、テルル化合物を用いるテルル増感あるいは錫塩類、二酸化チオ尿素、ポリアミン等による還元増感法（例えば米国特許第2,487,850号、同2,518,698号、同2,521,925号）がある。これらの増感法は単独もしくは併用して用いることができる。

【0025】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界で知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。金増感を施すには、塩化金酸もしくはその塩、チオシアン酸金塩類、チオ硫酸金類等の化合物を用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて変わるが、ハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。これらの化合物の添加時期は、本発明に用いる化学増感が終了するまでに行われる。本発明においては、金増感を他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感と組み合わせることも好ましく行われる。

【0026】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止するあるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれらの前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は特開昭62-215272号の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。本発明に用いる乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される、いわゆる表面潜像型乳剤が好ま

しい。

【0027】本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料には、親水性バインダーを用いる。ここで親水性バインダーとは、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等である。ゼラチンとしては、石灰処理ゼラチンでも、酸処理ゼラチンでもよく、また、牛骨、牛皮、豚皮などのいずれを原料としてもよい。

【0028】本発明において、支持体よりハロゲン化銀乳剤層を塗設した側にある層中の親水性バインダーの総量は迅速処理適性の観点から、 7.4 g/m^2 以下が好ましく、特に 6.0 g/m^2 以下、 4.0 g/m^2 以上が好ましい。

【0029】本発明において、支持体から最も離れたイエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層における〔親水性バインダー量/ハロゲン化銀乳剤厚み〕比（以後B/Ag比という）は1.5以上が好ましい。ここで、親水性バインダー量とはハロゲン化銀乳剤層の単位面積あたりのバインダー量（ g/m^2 ）をいう。親水性バインダー量を比重で除すと厚さを表す。また、支持体から最も離れたハロゲン化銀乳剤層とは、その層に含まれるハロゲン化銀乳剤が現像されてカプラーとの反応により、色素形成に実質的に寄与する様なハロゲン化銀乳剤層を含有する層である。したがって、実質的に感度を持たない微粒子乳剤やコロイド銀のみが含有され、カプラーを含有しない層は該当しない。一方、ハロゲン化銀乳剤厚とは、該ハロゲン化銀乳剤層中において、支持体と垂直方向にハロゲン化銀粒子の占める厚みをいう。即ち、該ハロゲン化銀乳剤層の厚みにハロゲン化銀粒子の該層中での体積分率を乗じた値である。

【0030】本発明において、写真構成層中の油溶分の総量は、 4.5 g/m^2 以下が好ましく、特に 4.0 g/m^2 以下、 3.0 g/m^2 以上が好ましい。ここで写真構成層中の油溶分とは、処理後に感光材料中に残存する親油成分である。具体的にはカプラー、混色防止剤、紫外線吸収剤、親油添加剤、親油性ポリマーラテックス、マット剤およびすべり剤等であり、通常、親油性微粒子として写真構成層に添加されるものである。また、通常、親油性微粒子を調製する際に、界面活性剤を用いるが、界面活性剤は油溶分としては扱わない。

【0031】本発明において、写真構成層の好ましい膜厚は、 $9.0 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $8.0 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $7.0 \mu\text{m}$ 以下 $3.5 \mu\text{m}$ 以上である。ここで、写真構成層の膜厚とは、支持体上の写真構成層の処理前の厚さを表す。具体的には、ハロゲン化銀感光材料を支持体に対して垂直に切断し、その切断面を電子顕微鏡で観察することから求められる。

【0032】本発明においてはイエロー色素形成カプラー

ーを含有するハロゲン化銀乳剤層は、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層またはシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体側から離れた位置に塗設される。また、発色現像促進、増感色素残色低減の観点からは、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は支持体から最も離れた位置に塗設されることが好ましい。さらに、シアン発色性カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は、Blix退色低減の観点からは中央の層が好ましく、光退色低減の観点からは最下層が好ましい。イエロー、マゼンタおよびシアンのそれぞれの発色性層は2あるいは3層から成っていても良い。また、特開平4-75055号、同9-114035号、同10-246940号あるいは米国特許第5,576,159号に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0033】本発明において、ハロゲン化銀乳剤の塗布量は 0.60 g/m^2 以下が好ましく、さらに好ましくは 0.55 g/m^2 以下、最も好ましくは 0.50 g/m^2 以下である。

【0034】シアン発色性層およびマゼンタ発色性層に対して用いられるハロゲン化銀乳剤粒子は立方体が好ましく、その辺長は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。

【0035】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、その他従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。例えば写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透過フィルム、更には2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDCA)とエチレングリコール(EG)とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたもの

が好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層(ラミネート層)の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0036】更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いる事ができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されないが、好ましくは $1\sim100\text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005\sim3$ 重量%であり、更に好ましくは $0.001\sim0.5$ 重量%である。反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0037】前記の反射型支持体はハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法(増感剤)、分光増感法(分光増感剤)、シアン、マゼンタ、イエローカプラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤(ステイン防止剤や褪色防止剤)、染料(着色層)、ゼラチン種、感材の層構成や感材の被膜pHなどについては、表1~2の特許に記載のものが本発明に好ましく適用できる。

【0038】

【表1】

表1

| 要 素 | 特開平7-104448号 | 特開平7-77775号 | 特開平7-301895号 |
|--------------------|----------------------|----------------------|--|
| 反射型支持体 | 第7欄12行目～ 12欄19行目 | 第35欄43行目～ 44欄1行目 | 第5欄40行目～ 9欄26行目 |
| ハロゲン化銀乳 剤 | 第72欄29行目～ 74欄18行目 | 第44欄36行目～ 46欄29行目 | 第77欄48行目～ 80欄28行目 |
| 異種金属イオン 種 | 第74欄19行目～ 同欄44行目 | 第46欄30行目～ 47欄5行目 | 第80欄29行目～ 81欄6行目 |
| 保存安定剤または カブリ防止剤 | 第75欄9行目～ 同欄18行目 | 第47欄20行目～ 同欄29行目 | 第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメタヘン環化合物) |
| 化学増感法 (化学増感剤) | 第74欄45行目～ 75欄6行目 | 第47欄7行目～ 同欄17行目 | 第81欄9行目～ 同欄17行目 |
| 分光増感法 (分光増感剤) | 第75欄19行目～ 76欄45行目 | 第47欄30行目～ 49欄6行目 | 第81欄21行目～ 82欄48行目 |
| シアンカブラー | 第12欄20行目～ 39欄49行目 | 第62欄50行目～ 同欄16行目 | 第88欄49行目～ 89欄16行目 |
| イエローカブラー | 第87欄40行目～ 88欄3行目 | 第63欄17行目～ 同欄30行目 | 第89欄17行目～ 同欄30行目 |
| マゼンタカブラー | 第88欄4行目～ 同欄18行目 | 第63欄3行目～ 64欄11行目 | 第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目 |
| カブラーの乳化 分散法 | 第71欄3行目～ 72欄11行目 | 第61欄36行目～ 同欄49行目 | 第87欄35行目～ 同欄48行目 |

【0039】

* * 【表2】

表2

| 要 素 | 特開平7-104448号 | 特開平7-77775号 | 特開平7-301895号 |
|---------------------|----------------------|---|----------------------|
| 色像保存性改良 剤(劣化防止剤) | 第39欄50行目～ 70欄9行目 | 第61欄50行目～ 62欄48行目 | 第87欄49行目～ 88欄48行目 |
| 褪色防止剤 | 第70欄10行目～ 71欄2行目 | | |
| 染料(着色剤) | 第77欄42行目～ 78欄41行目 | 第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目 | 第9欄27行目～ 18欄10行目 |
| ゼラチン種 | 第78欄42行目～ 同欄48行目 | 第51欄15行目～ 同欄20行目 | 第83欄13行目～ 同欄19行目 |
| 感光剤の層構成 | 第39欄11行目～ 同欄26行目 | 第44欄2行目～ 同欄35行目 | 第31欄38行目～ 32欄33行目 |
| 感光剤の液膜pH | 第72欄12行目～ 同欄28行目 | | |
| 走査露光 | 第76欄6行目～ 77欄41行目 | 第49欄7行目～ 50欄2行目 | 第82欄49行目～ 89欄12行目 |
| 現像液中の保恒 剤 | 第88欄19行目～ 89欄22行目 | | |

【0040】前記表1及び表2に記載のカブラー以外に、シアンカブラーとして好ましいカブラーとしてピロロアゾール系シアンカブラーがあり、特開平5-313324号の一般式(I)または(II)で表されるカブラー、特開平6-347960号の一般式(I)で表されるカブラー及び特開平9-189988号の一般式

(I)で表されるカブラーが挙げられ、これらの特許に記載されている例示化合物が好ましい。また、これ以外にシアン、マゼンタおよびイエローカブラーとしては、その他、特開昭62-215272号の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目やEP0, 355, 660A2号の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目、特開平8-1229

84号、特開平9-222704号等に記載のカブラーも有用である。

【0041】本発明に用いる防菌・防霉剤としては特開昭63-271247号に記載のものが有用である。感光材料を構成する写真層に用いられる親水性コロイドとしては、ゼラチンが好ましく、特に鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0042】本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線(CRT)を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光

軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0043】感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採っても良く、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0044】本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式に好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0045】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。

【0046】本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。また本発明の感光材料を処理するには、特開平2-207250号の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や

処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0047】本発明の感光材料を露光後、現像する方式としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬またはその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152686号、同9-152693号、特願平7-334197号、特開平9-160193号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0048】また、感光材料の塗布量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特願平7-63587号、特開平9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗または安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0049】本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗および安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャー Item 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0050】本発明において、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬される時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ、次の処理工程の漂白定着浴に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をい

う。本発明が目的とする超迅速処理においては、発色現像時間は好ましくは30秒以下、さらに好ましくは20秒以下、最も好ましくは15秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは30秒以下、さらに好ましくは20秒以下、最も好ましくは15秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は好ましくは40秒以下、さらに好ましくは30秒以下、最も好ましくは20秒以下6秒以上である。

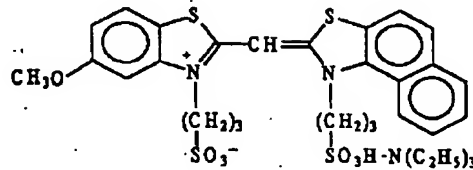
【0051】

【実施例】以下に実施例をあげ、本発明をさらに詳細に説明する。

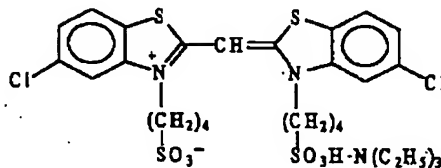
実施例 1

(乳剤 a ; 塩化銀立方体の調製) 水 1.1 リットル中に塩化ナトリウム 4.8 g および不活性ゼラチン 30 g を添加し、45℃に保った溶液に 0.35 M の硝酸銀溶液と塩化ナトリウム溶液とを3分間かけて、攪拌しながら*

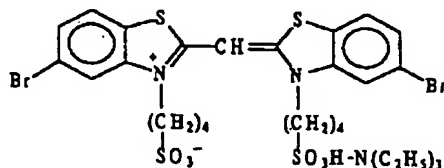
(増感色素 A)



(増感色素 B)



(増感色素 C)



【0053】温度を40℃に下げた後、通常のプロキレーション法により脱塩を行った。水洗後、ゼラチン 67 g とフェノール (5%) を 80 cc 及び蒸留水を 150 cc を添加した。苛性ソーダと硝酸銀溶液で pH 6.2、pAg 7.5 に調整した。得られた粒子は球相当径 0.65 μm の立方体粒子であった。

* ダブルジェット法にて 18 cc 添加した。10分間攪拌を続けた後、同じく 0.35 M の硝酸銀溶液と塩化ナトリウム溶液とを、加速された流速で、18分間に 280 cc 加えた。さらに3分後、1.18 M の硝酸銀溶液と 2×10^{-8} モルの 6 塩化イリジウムを含む塩化銀溶液とを、加速された流量で、41分間に 595 cc 添加した。さらに、2分後から、10分間に 1.18 M の硝酸銀溶液と塩化ナトリウム溶液を 170 cc、また同時に 0.0033% の黄血塩溶液を 38 cc 加えた。3回目の添加開始分から10分間かけて反応容器の温度は45℃から60℃に上昇させた。この後、0.1 N のチオン酸溶液 33.5 cc および増感色素 A 0.24 ミリモル、増感色素 B 0.36 ミリモルおよび増感色素 C 0.05 ミリモルを加えた。

【0052】

【化1】

【0054】(乳剤 b ; シェル部に全銀量に対して 0.2 モル% のヨードを含む塩化銀立方体の調製) 乳剤 a と同様にして調製したが、最後の硝酸銀添加と同時に添加される塩化ナトリウム水溶液中に 2 ミリモルの沃化カリウムを混入させた。

【0055】(乳剤 c ; シェル部に全銀量に対して 0.

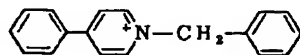
4モル%のヨードを含む塩化銀立方体の調製) 乳剤aと同様にして調製したが、最後の硝酸銀添加と同時に添加される塩化ナトリウム水溶液中に4ミリモルの沃化カリウムを混入させた。

【0056】(乳剤d; {111} 高塩化銀平板粒子の調製) 水1.2リットル中に塩化ナトリウム2.0g及び不活性ゼラチン2.8gを添加し33℃に保った容器中へ攪拌しながら硝酸銀水溶液45cc(硝酸銀18g)と塩化ナトリウム水溶液45cc(塩化ナトリウム6.4g)をダブルジェット法により1分間で添加した。添加終了1分後に晶相制御剤1を0.8ミリモルと10%フタル化ゼラチン水溶液560gを添加した。さらに1分後に塩化ナトリウム3.0gを添加した。次の25分間で反応容器の温度を60℃に昇温した。60℃で16分間熟成した後、塩化ナトリウムを3gとチオスルホン酸ナトリウムを 1×10^{-5} モルを加えた。この後、硝酸銀水溶液295cc(硝酸銀118g)、塩化ナトリウム水溶液295cc(塩化ナトリウム50.3gおよび 2×10^{-5} モルの6塩化イリジウムを含む)および晶相制御剤1水溶液(M/50)160ccを13分間かけて加速された流量で添加した。さらに、2分間後から5分間で硝酸銀水溶液(硝酸銀34g)と塩化ナトリウム水溶液(塩化ナトリウム11.6gと黄血塩1.27mg)とを添加した。次に、0.1Nのチオシアン酸溶液33.5ccおよび増感色素A0.32ミリモル、増感色素B0.48ミリモルおよび増感色素C0.05ミリモルを加えた。温度を40℃に下げて、通常のプロキュレーション法により脱塩を行った。水洗後、ゼラチン67gとフェノール(5%)を80cc及び蒸留水を150ccを添加した。苛性ソーダと硝酸銀溶液でpH6.2、pAg7.5に調整した。得られた粒子は全投影面積の90%以上が、平均円相当径0.71μm、平均厚み0.13μm、平均球相当径0.46μmの平板状粒子であった。

【0057】

【化2】

晶相制御剤1



【0058】(乳剤e; シェル部に全銀量に対して0.2モル%のヨードを含む{111}塩化銀平板粒子) 乳剤dと同様にして形成したが、3回目の添加で硝酸銀溶液と同時に添加される塩化銀水溶液中に沃化カリウムを2ミリモル混合した。得られた粒子の形状は乳剤bの粒子と同じであった。

【0059】(乳剤f; シェル部に全銀量に対して0.4モル%のヨードを含む{111}塩化銀平板粒子) 乳剤dと同様にして形成したが、3回目の添加で硝酸銀溶液と同時に添加される塩化銀水溶液中に沃化カリウムを4ミリモル混合した。得られた粒子の形状は乳剤bの

粒子と同じであった。

【0060】(乳剤g; サイズの大きい{111}塩化銀平板粒子) 水1.2リットル中に塩化ナトリウム2.0g及び不活性ゼラチン2.8gを添加し35℃に保った容器中へ攪拌しながら硝酸銀水溶液60cc(硝酸銀9g)と塩化ナトリウム水溶液60cc(塩化ナトリウム3.2g)をダブルジェット法により1分間で添加した。添加終了1分後に晶相制御剤1を0.8ミリモル添加した。さらに1分後に塩化ナトリウム3.0gを添加した。次の25分間で反応容器の温度を60℃に昇温した。60℃で16分間熟成した後、10%フタル化ゼラチン水溶液560gとチオスルホン酸ナトリウムを 1×10^{-5} モルを加えた。この後、硝酸銀水溶液317.5cc(硝酸銀127g)、塩化ナトリウム水溶液317.5cc(塩化ナトリウム54.1gおよび 2×10^{-5} モルの6塩化イリジウムを含む)および晶相制御剤1水溶液(M/50)160ccを20分間かけて加速された流量で添加した。さらに、2分間後から5分間で硝酸銀水溶液(硝酸銀34g)と塩化ナトリウム水溶液(塩化ナトリウム11.6gと黄血塩1.27mg)とを添加した。次に、0.1Nのチオシアン酸溶液33.5ccおよび増感色素A0.32ミリモル、増感色素B0.48ミリモルおよび増感色素C0.05ミリモルを加えた。温度を40℃に下げて、通常のプロキュレーション法により脱塩を行った。水洗後、ゼラチン67gとフェノール(5%)を80cc及び蒸留水を150ccを添加した。苛性ソーダと硝酸銀溶液でpH6.2、pAg7.5に調整した。得られた粒子は全投影面積の90%以上が、平均円相当径1.05μm、平均厚み0.14μm、平均球相当径0.61μmの平板状粒子であった。

【0061】(乳剤h; {100}塩化銀平板粒子) 反応容器にH₂O 1200ml、ゼラチン(メチオニン含率が約40μmol/gの脱イオン化アルカリ処理骨ゼラチン)25g、塩化ナトリウム0.4g、硝酸1N液4.5mlを入れ(pHは4.5)、40℃に恒温した。次にAg-1液(硝酸銀0.2g/cc)とX-1液(塩化ナトリウム0.069g/cc)とを激しく攪拌しながら48cc/分で4分間添加混合した。その15秒後にポリビニルアルコール水溶液[酢酸ビニルの平均重合度は1700で、アルコールへの平均ケン化率98%以上のポリビニルアルコール(以下PVA-1)を6.7g、H₂O 1リットルを含む]を150ml添加した。更に硝酸1N液12.3ml加え、pH3.5に調整した。15分間で75℃に昇温し、水酸化ナトリウム1N液23ml加えpHを6.5にし、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール(0.05%)を4.0ml、N,N'-ジメチルイミダゾリジーン-2-チオン(1%水溶液)を4.0ml添加した。塩化ナトリウムを4g加え、銀電位[対、室温飽和カロメル電極]を100mVに調整した後、成長過程としてAg-1液とX-1液を流速40c

c/分から42cc/分へ直線的に増加させながら15分間、銀電位を100mVに保ちながら同時に添加した。更に硝酸1N液12.5ml加えpHを4.0とした。塩化ナトリウムを28.8g加え、銀電位を60mVとした後、増感色素A 0.38ミリモル、増感色素B 0.56ミリモル及び増感色素Cを0.06ミリモル加え、Ag-2液(硝酸銀0.1g/cc)とX-2液(塩化ナトリウム0.0345g/cc)を流速40cc/分で10分間添加後、その後75℃で10分間放置した。

【0062】その後、40℃にて沈降水洗を行い脱塩を施した。ゼラチン79gを加え、乳剤を再分散させ、pH 6.0、pAg7.3とした。そして乳剤の一部を採取し、粒子のレプリカの電子顕微鏡写真像(TEM像)を観察した。それによると、全AgX粒子の投影面積計の90%が主平面が{100}面の平板状粒子であり、その平均球相当径は0.47μm、平均粒子厚0.10μm、平均アスペクト比7.8、平均隣接辺比率1.2であった。

【0063】(乳剤i；シェル部に全銀量に対して0.2モル%のヨードを含む{100}塩沃化銀平板粒子)上記乳剤hにおいて、増感色素添加後、ヨードの添加量が総銀量の0.2mol%となるように、1リットル中塩化ナトリウム34.1g、沃化カリウム0.98gを含む水溶液(X-3)を(X-2)と置き換えて添加した。その後、75℃で10分間放置し、温度を40℃に下げ、沈降水洗を行い脱塩を施した。ゼラチン79gを加え、乳剤を再分散させ、pH 6.0、pAg7.3とした。そして乳剤の一部を採取し、粒子のレプリカの電子顕微鏡写真像(TEM像)を観察した。それによると、全AgX粒子の投影面積計の90%が主平面が{100}面の平板状粒子であり、その平均球相当径は0.46μm、平均粒子厚0.11μm、平均アスペクト比7.2、平均隣接辺比率1.2であった。

【0064】(乳剤j；シェル部に全銀量に対して0.4モル%のヨードを含む{100}塩沃化銀平板粒子)上記乳剤hにおいて、増感色素添加後、ヨードの添加量が総銀量の0.4mol%となるように、1リットル中塩化ナトリウム33.8g、沃化カリウム1.95gを含む水溶液(X-4)を(X-2)と置き換えて添加した。その後、75℃で10分間放置し、温度を40℃に下げ、沈降水洗を行い脱塩を施した。ゼラチン79gを加え、乳剤を再分散させ、pH 6.0、pAg7.3とした。そして乳剤の一部を採取し、粒子のレプリカの電子顕微鏡写真像(TEM像)を観察した。それによると、全AgX粒子の投影面積計の90%が主平面が{100}面の平板状粒子であり、その平均球相当径0.45μm、平均粒子厚0.11μm、平均アスペクト比7.1、平均隣接辺比率1.2であった。

【0065】(乳剤k；95%粒子形成後に、全銀量に対して0.4モル%のヨードを添加した{100}塩沃化銀平板粒子)上記乳剤hにおいて、増感色素A 0.38ミリモル、増感色素B 0.56ミリモル及び増感色素Cを0.06ミリモルを添加後、Ag-2液(硝酸銀0.1g/cc)とX-2液(塩化ナトリウム0.0345g/cc)を流速40cc/分で7分30秒間添加した。次に、1リットル中沃化カリウム31.2gを含む水溶液(X-4)を8秒間で25ml添加した。さらに、Ag-2液とX-2液を流速40cc/分で2分30秒間添加した。その後75℃で10分間放置した。温度を40℃に下げ、沈降水洗を行い脱塩を施した。ゼラチン79gを加え、乳剤を再分散させ、pH 6.0、pAg7.3とした。そして乳剤の一部を採取し、粒子のレプリカの電子顕微鏡写真像(TEM像)を観察した。それによると、全AgX粒子の投影面積計の90%が主平面が{100}面の平板状粒子であり、その平均球相当径は0.47μm、平均粒子厚0.10μm、平均アスペクト比7.9、平均隣接辺比率1.2であった。

(化学増感)乳剤a~kを、60℃において、チオスルホン酸ナトリウム、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、チオ硫酸ナトリウム及び塩化金酸を用いて最適に化学増感した。

【0066】(塗布試料の調製)紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗り層を設け、さらに第一層~第七層の写真構成を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料T101~111までを作成した。各写真構成層の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0067】塗布液調製

カプラー、色像安定剤、紫外線吸収剤を溶媒および酢酸エチルに溶解し、この液を界面活性剤を含む10重量%ゼラチン水溶液に高速攪拌乳化機(ディゾルバー)で乳化分散させ、乳化分散物を調製した。前記乳化分散物と塩臭化銀乳剤とを混合溶解し、後記組成となるように塗布液を調製した。

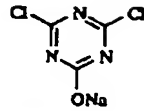
【0068】各層のゼラチン硬化剤として、H-1、H-2およびH-3を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3およびAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²、5.0mg/m²および10.0mg/m²となるように添加した。

【0069】

【化3】

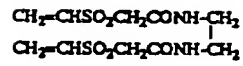
23

(H-1) 硬膜剤



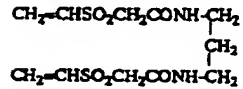
(ゼラチン当り 0.50 重量%使用)

(H-2) 硬膜剤



(ゼラチン当り 1.20 重量%使用)

(H-3) 硬膜剤

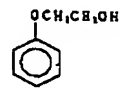
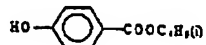
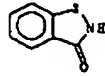


(ゼラチン当り 0.40 重量%使用)

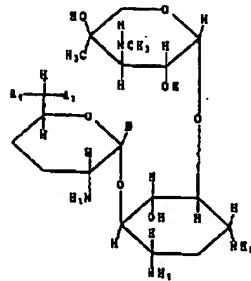
(Ab-1) 防腐剤

(Ab-2) 防腐剤

(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



| | a ₁ | a ₂ |
|---|--------------------|---------------------|
| a | -CH ₂ - | -HCH ₂ - |
| b | -CH ₂ - | -HCH ₂ - |
| c | -H- | -HCH ₂ - |
| d | -H- | -HCH ₂ - |

a, b, c, d の 1:1:1:1 混合物 (モル比)

【0070】各感光性乳剤層に用いた高塩化銀乳剤は以下である。

青感性乳剤層

塩沃臭化銀乳剤 A (表 3 参照)

【0071】

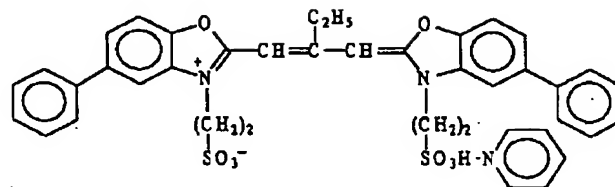
【表 3】

表3 イエローカブラー含有層乳剤A

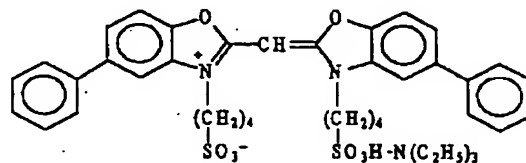
| 塗布試料 | 乳剤 | 硫化銀含有率 (モル%) | 球相当径 (μm) | 備考 |
|-------|----|-----------------|---------------------------|-----|
| T101 | a | — | 0.66 | 比較 |
| T102 | b | 0.2 | 0.65 | 比較 |
| T103 | c | 0.4 | 0.66 | 比較 |
| T104 | d | — | 0.46 | 比較 |
| T105 | e | 0.2 | 0.46 | 比較 |
| T106 | f | 0.4 | 0.46 | 比較 |
| T107 | g | — | 0.61 | 比較 |
| T108 | h | — | 0.47 | 比較 |
| T109 | i | 0.2 | 0.46 | 比較 |
| T110 | j | 0.4 | 0.45 | 比較 |
| T111 | k | 0.4 | 0.47 | 比較 |
| TR101 | a | — | 0.52 | 比較 |
| TR102 | b | 0.2 | 0.52 | 比較 |
| TR103 | c | 0.4 | 0.52 | 比較 |
| TR104 | d | — | 0.46 | 本発明 |
| TR105 | e | 0.2 | 0.46 | 本発明 |
| TR106 | f | 0.4 | 0.46 | 本発明 |
| TR107 | g | — | 0.61 | 本発明 |
| TR108 | h | — | 0.47 | 本発明 |
| TR109 | i | 0.2 | 0.46 | 本発明 |
| TR110 | j | 0.4 | 0.45 | 本発明 |
| TR111 | k | 0.4 | 0.47 | 本発明 |

(増感色素D)

*



(増感色素E)



【0074】赤感性乳剤層

塩臭化銀乳剤C（立方体、平均粒子サイズ0.40 μm の大サイズ乳剤と0.30 μm の小サイズ乳剤との1:1混合物（銀モル比）。粒子サイズの変動係数は0.09と0.11。各サイズの乳剤とも臭化銀0.5モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）に増感色素GおよびHを、ハロゲン化銀1モルあた

*【0072】緑感性乳剤層

塩臭化銀乳剤B（立方体、平均粒子サイズ0.45 μm の大サイズ乳剤と0.35 μm の小サイズ乳剤との1:3混合物（銀モル比）。粒子サイズの変動係数は0.10と0.08。各サイズの乳剤とも臭化銀0.4モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）に増感色素Dを、ハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ3.0 $\times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ3.6 $\times 10^{-4}$ モル添加した。また、増感色素Eを、ハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ4.0 $\times 10^{-5}$ モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ2.8 $\times 10^{-4}$ モル添加した。

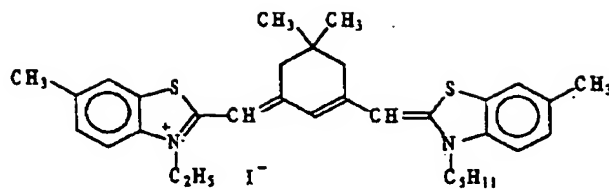
【0073】

【化4】

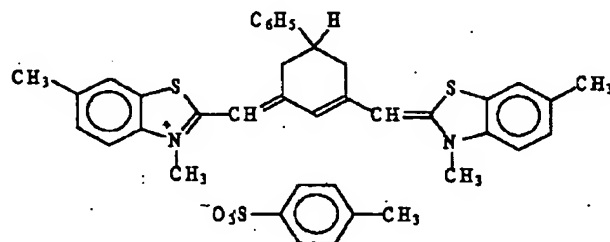
り、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ9.0 $\times 10^{-5}$ モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ1.2 $\times 10^{-4}$ モル添加した。さらに、以下の化合物Iをハロゲン化銀1モルあたり3.0 $\times 10^{-3}$ モル添加した。

【0075】

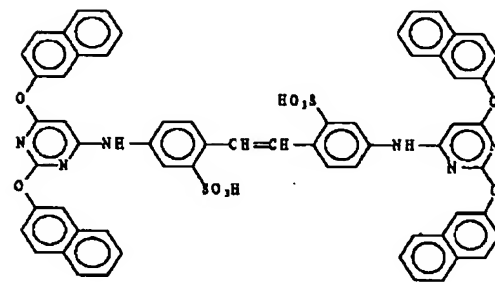
【化5】

27
(増感色素G)

(増感色素H)



(化合物I)



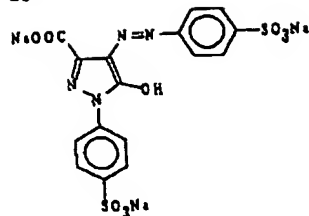
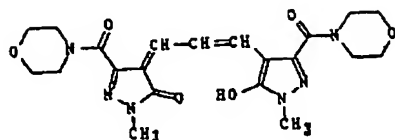
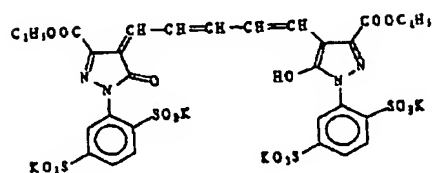
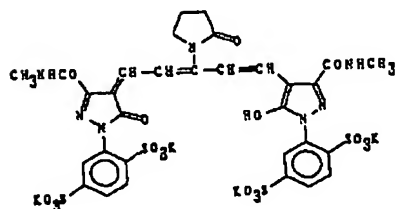
【0076】また、青感性、緑感性および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モルあたり、 3.3×10^{-4} モル、 1.0×10^{-3} モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 および 0.1 mg/m^2 となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデンをハロゲン化銀1モルあたり、それぞれ 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4}

モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体(重量比1:1、平均分子量200000~400000)を 0.05 g/m^2 添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 および 18 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

【0077】

【化6】

29

(2 mg/m²)(4 mg/m²)(9 mg/m²)(9 mg/m²)

【0078】(層構成) 以下に各層の構成を表す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO₂ ; *

第一層 (青感性乳剤層)

| | |
|-----------------|------|
| 乳剤 A | 0.24 |
| ゼラチン | 1.25 |
| イエローカプラー (Ex Y) | 0.57 |
| 色像安定剤 (Cpd-1) | 0.07 |
| 色像安定剤 (Cpd-2) | 0.04 |
| 色像安定剤 (Cpd-3) | 0.07 |
| 色像安定剤 (Cpd-8) | 0.02 |
| 溶媒 (Sol v-1) | 0.21 |

【0080】

第二層 (混色防止層)

| | |
|----------------|-------|
| ゼラチン | 0.60 |
| 混色防止剤 (Cpd-19) | 0.09 |
| 色像安定剤 (Cpd-5) | 0.007 |
| 色像安定剤 (Cpd-7) | 0.007 |
| 紫外線吸収剤 (UV-C) | 0.05 |
| 溶媒 (Sol v-5) | 0.11 |

【0081】

第三層 (緑感性乳剤層)

* 含有率 16 重量%、ZnO ; 含有量 4 重量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン含有率 0.03 重量%)、青味染料 (群青) を含む]

30 【0079】

31

32

| | |
|---------------------|------------|
| 乳剤B | 0. 1 4 |
| ゼラチン | 0. 7 3 |
| マゼンタカプラー (E x M) | 0. 1 5 |
| 紫外線吸収剤 (U V - A) | 0. 0 5 |
| 色像安定剤 (C p d - 2) | 0. 0 2 |
| 色像安定剤 (C p d - 7) | 0. 0 0 8 |
| 色像安定剤 (C p d - 8) | 0. 0 7 |
| 色像安定剤 (C p d - 9) | 0. 0 3 |
| 色像安定剤 (C p d - 1 0) | 0. 0 0 9 |
| 色像安定剤 (C p d - 1 1) | 0. 0 0 0 1 |
| 溶媒 (S o l v - 3) | 0. 0 6 |
| 溶媒 (S o l v - 4) | 0. 1 1 |
| 溶媒 (S o l v - 5) | 0. 0 6 |

【0082】

第四層 (混色防止層)

| | |
|-------------------|----------|
| ゼラチン | 0. 4 8 |
| 混色防止剤 (C p d - 4) | 0. 0 7 |
| 色像安定剤 (C p d - 5) | 0. 0 0 6 |
| 色像安定剤 (C p d - 7) | 0. 0 0 6 |
| 紫外線吸収剤 (U V - C) | 0. 0 4 |
| 溶媒 (S o l v - 5) | 0. 0 9 |

【0083】

第五層 (赤感性乳剤層)

| | |
|---------------------|--------|
| 乳剤C | 0. 1 2 |
| ゼラチン | 0. 5 9 |
| シアンカプラー (E x C - 1) | 0. 1 3 |
| シアンカプラー (E x C - 2) | 0. 0 3 |
| 色像安定剤 (C p d - 7) | 0. 0 1 |
| 色像安定剤 (C p d - 9) | 0. 0 4 |
| 色像安定剤 (C p d - 1 5) | 0. 1 9 |
| 色像安定剤 (C p d - 1 8) | 0. 0 4 |
| 溶媒 (S o l v - 5) | 0. 0 9 |

【0084】

第六層 (紫外線吸収層)

| | |
|------------------|--------|
| ゼラチン | 0. 3 2 |
| 紫外線吸収剤 (U V - C) | 0. 4 2 |
| 溶媒 (S o l v - 7) | 0. 0 8 |

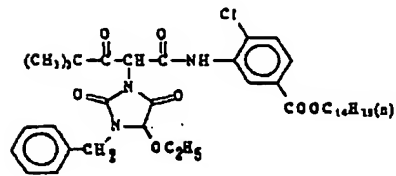
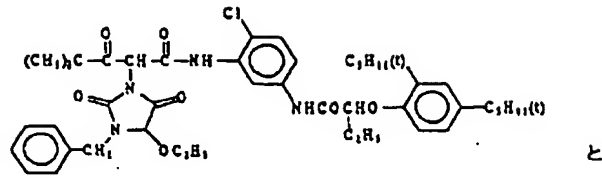
第七層 (保護層)

| | |
|-----------------------------------|----------|
| ゼラチン | 0. 7 0 |
| ポリビニルアルコールのアクリル変成共重合体 (変成度17%) | 0. 0 4 |
| 流動パラフィン | 0. 0 1 |
| 界面活性剤 (C p d - 1 3) | 0. 0 1 |
| ポリジメチルシロキサン | 0. 0 1 |
| 二酸化珪素 | 0. 0 0 3 |

【0085】

【化7】

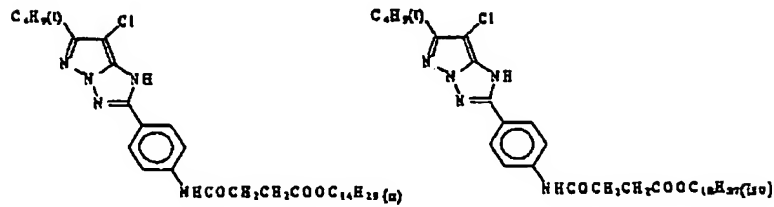
(E x Y) イエローカプラー



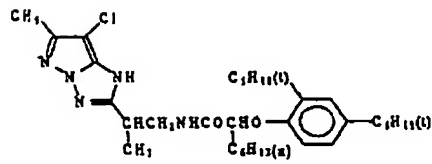
の 70:30 の混合物

(モル比)

(E x M) マゼンタカプラー



と



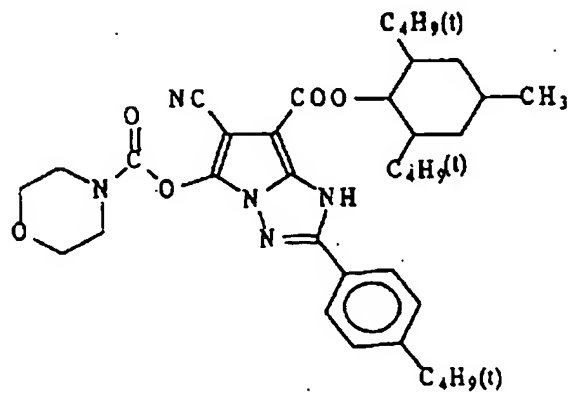
の 40:40:20 の混合物

(モル比)

【0086】

* * 【化8】

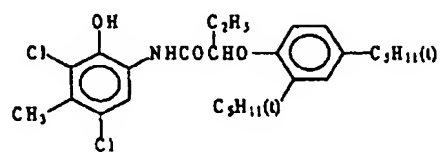
(E x C-1) シアンカプラー



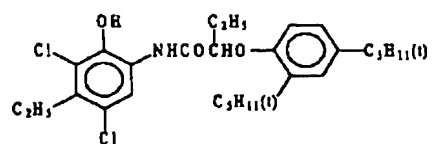
【0087】

* * 【化9】

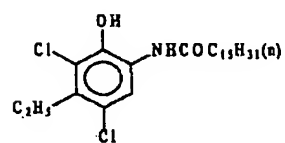
(Ex C-2) シアンカプラー



と



と

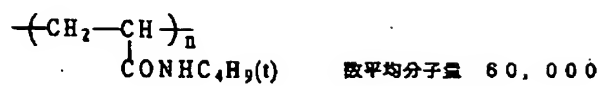
の 50 : 25 : 25 混合物
(モル比)

【0088】

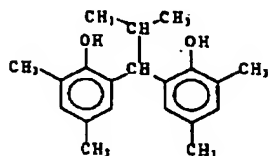
【化10】

37

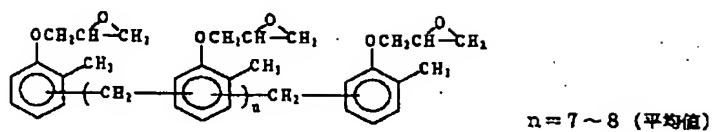
(Cpd-1) 色像安定剤



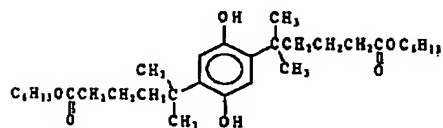
(Cpd-2) 色像安定剤



(Cpd-3) 色像安定剤



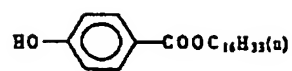
(Cpd-4) 混色防止剤



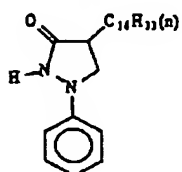
【0089】

【化11】

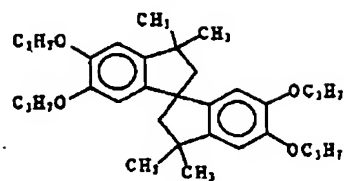
(Cpd-5) 混色防止助剤



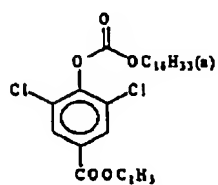
(Cpd-7) 混色防止剤



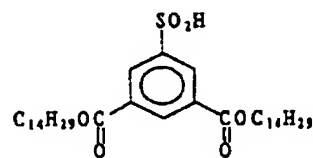
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



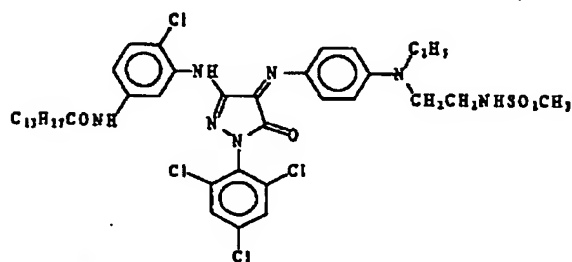
(Cpd-10) 色像安定剤



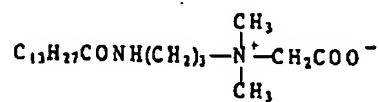
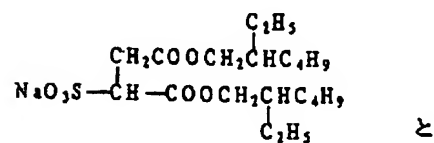
【0090】

* * 【化12】

(Cpd-11)



(Cpd-13) 界面活性剤

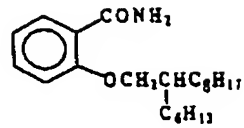
の 7 : 3 混合物
(モル比)

【0091】

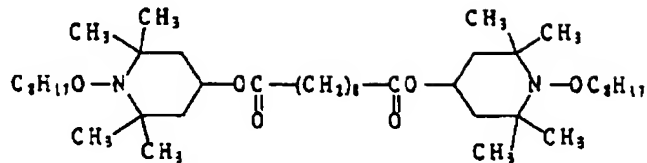
【化13】

41
(Cpd-15)

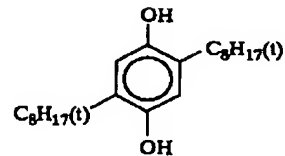
42



(Cpd-18)



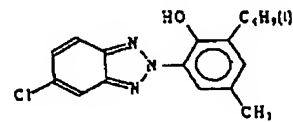
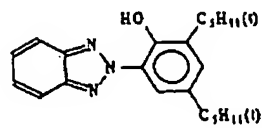
(Cpd-19) 混色防止剤



【0092】

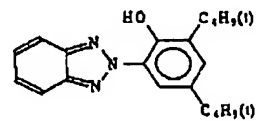
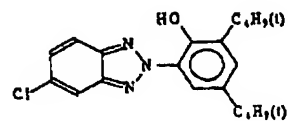
20 【化14】
(UV-2) 紫外線吸収剤

(UV-1) 紫外線吸収剤



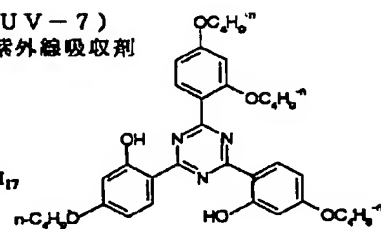
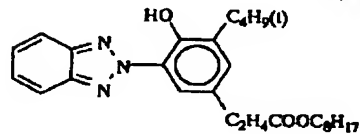
(UV-3) 紫外線吸収剤

(UV-4) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤

(UV-7)
紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3の混合物 (重量比)

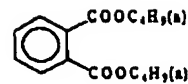
UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2の混合物 (重量比)

【0093】

【化15】

43
(Sol v-1)

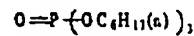
(Sol v-2)



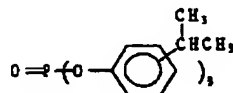
(Sol v-3)



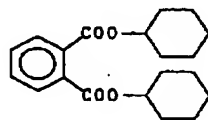
(Sol v-4)



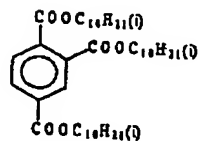
(Sol v-5)



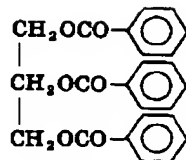
(Sol v-6)



(Sol v-7)



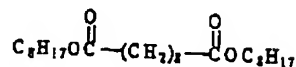
と



との

1 : 1 混合物 (重量比)

(Sol v-8)



【0094】また、塗布試料T101～T111に対して、第一層と第五層を入れ替えた塗布試料TR101～TR111を調製した。

(露光)下記露光装置を用い、B、G、R、3色のレーザー光で3色分解の階調を露光を与えた。その際、各試料に対して、最適な改良が得られるようにレーザー出力を補正した。

(露光装置)光源は、半導体レーザーGaAlAs(発振波長；808.5nm)を励起光源としたYAC固体レーザー(発振波長；946nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した473nmと、半導体レーザーGaAlAs(発振波長；808.5nm)を励起光源としたYVO₄固体レーザー(発振波長；1064nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した532nm*

* mと、AlGaInP(発振波長；680nm；松下電産製タイプNo. L N9R20)とを用いた。3色それぞれのレーザー光はAOMにて強度変調されポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、カラー印画紙上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。この走査露光は、600dpiであり、光ビーム径測定装置[1180GP/ビームスキャン社製(米国)]を用いた光ビーム径測定では、B、G、Rとも65μmであった(主走査方向径/副走査方向径の差が1%以内の円形ビームであった)。

【0095】(現像処理；dry to dry 60秒)上記のような露光を施した試料に下記処理工程および処理液によって発色現像処理を施した。

| 処理工程 | 温度 | 時間 | 補充液* | タンク容量 |
|-------|-----|-----|------|-------|
| カラー現像 | 45℃ | 15秒 | 35ml | 2リットル |
| 漂白定着 | 40℃ | 15秒 | 38ml | 1リットル |
| リンス① | 40℃ | 10秒 | — | 1リットル |
| リンス② | 40℃ | 10秒 | — | 1リットル |

45

46

リンス③ 40℃ 10秒 90ml 1リットル
 乾燥 80℃ 10秒 — —

(リンス③→①へのタンク向流方式とした)

*感光材料1m²あたりの補充量

【0096】上記の処理では、リンス③の水は逆浸透膜に圧送し、透過水はリンス③に供給し、逆浸透膜を通過しなかった濃縮水はリンス②に戻して使用した。なお、各リンス間はクロスオーバー時間を短縮するため、槽間にブレードを設置し、その間に感材を通過させた。ま *

*た、各工程には特開平8-314088号記載の吹き付け装置を用い吹き付け量を1タンクあたり4~6l/minに設定して循環処理液を吹き付けた。

【0097】各処理液の組成は以下の通りである。

| カラー現像液 | タンク液 | 補充液 |
|--|--------|--------|
| 水 | 700ml | 700ml |
| トリイソプロピルナフタレン(β)スルホン酸ナトリウム | | |
| | 0.1g | 0.1g |
| エチレンジアミン四酢酸 | 3.0g | 3.0g |
| 1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸二ナトリウム塩 | | |
| | 0.5g | 0.5g |
| トリエタノールアミン | 12.0g | 12.0g |
| 塩化カリウム | 15.8g | — |
| 臭化カリウム | 0.04g | — |
| 炭酸カリウム | 27.0g | 27.0g |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.1g | 0.1g |
| ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン | | |
| | 18.0g | 18.0g |
| N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩 | 8.0g | 23.0g |
| ナトリウム-ビス-(2,4-ジスルホナートエチル-1,3,5-トリアジル-6)-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホナート | 5.0g | 6.0g |
| 水を加えて | 1000ml | 1000ml |
| pH(25℃) | 10.35 | 12.80 |

【0098】漂白定着液は2成分の補充液を下記のように※30※に混合して調製した。

| 漂白定着液 | タンク液 | 補充量(下記量で1m ² 当たり合計38ml) |
|---------|--------|------------------------------------|
| 第1補充液 | 260ml | 18ml |
| 第2補充液 | 290ml | 20ml |
| 水を加えて | 1000ml | |
| pH(25℃) | 5.0 | |

【0099】第1および第2補充液の組成は下記の通りで★ ★ある。

| | |
|--|--------|
| 第1補充液 | |
| 水 | 150ml |
| エチレンビスグアニジン硝酸塩 | 30g |
| 亜硫酸アンモニウム・1水塩 | 226g |
| エチレンジアミン四酢酸 | 7.5g |
| トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤 (昭和化学製ハッコールFWA-SF) | 1.0g |
| 臭化アンモニウム | 30g |
| チオ硫酸アンモニウム(700g/l) | 340ml |
| 水を加えて | 1000ml |
| pH(25℃) | 5.82 |

【0100】

| | |
|-------|-------|
| 第2補充液 | |
| 水 | 140ml |

| | |
|-------------------------|--------|
| エチレンジアミン四酢酸 | 11.0g |
| エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム | 384g |
| 酢酸(50%) | 230ml |
| 水を加えて | 1000ml |
| pH (25℃) | 3.35 |

【0101】

リンス液

イオン交換水(Ca、Mg各々3ppm以下)

【0102】(比較処理)比較のために富士写真フィルム社製CP45-X処理(dry to dry 180秒)を行なった。処理の終了した発色試料を富士写真フィルム社製TCD型濃度測定装置を用いて反射濃度を測定した。感度はカブリ濃度よりも1.0高い発色濃度を与え

* るのに必要な露光量で表した。ここでは、青感性層について測定し、180秒処理した試料T101の感度を100とした相対値で表した。結果を表4に示す。

【0103】

【表4】

表4

| 塗布試料 No. | 180秒処理 | | 60秒処理 | | 備考 |
|-------------|--------|-----|-------|-----|-----|
| | かぶり | 感度 | かぶり | 感度 | |
| T101 | 0.03 | 100 | 0.05 | 58 | 比較 |
| T102 | 0.04 | 211 | 0.06 | 136 | 比較 |
| T103 | 0.05 | 245 | 0.08 | 146 | 比較 |
| T104 | 0.03 | 175 | 0.04 | 111 | 比較 |
| T105 | 0.04 | 255 | 0.05 | 155 | 比較 |
| T106 | 0.04 | 265 | 0.05 | 166 | 比較 |
| T107 | 0.03 | 260 | 0.05 | 170 | 比較 |
| T108 | 0.03 | 135 | 0.05 | 75 | 比較 |
| T109 | 0.05 | 225 | 0.07 | 144 | 比較 |
| T110 | 0.06 | 255 | 0.08 | 156 | 比較 |
| T111 | 0.06 | 260 | 0.07 | 170 | 比較 |
| TR101 | 0.02 | 110 | 0.04 | 88 | 比較 |
| TR102 | 0.04 | 220 | 0.06 | 186 | 比較 |
| TR103 | 0.04 | 255 | 0.06 | 198 | 比較 |
| TR104 | 0.02 | 190 | 0.02 | 188 | 本発明 |
| TR105 | 0.03 | 253 | 0.03 | 255 | 本発明 |
| TR106 | 0.03 | 267 | 0.03 | 268 | 本発明 |
| TR107 | 0.03 | 265 | 0.03 | 250 | 本発明 |
| TR108 | 0.02 | 141 | 0.04 | 135 | 本発明 |
| TR109 | 0.03 | 228 | 0.04 | 225 | 本発明 |
| TR110 | 0.03 | 260 | 0.04 | 256 | 本発明 |
| TR111 | 0.03 | 265 | 0.04 | 256 | 本発明 |

【0104】表4の結果より、平板乳剤は立方体乳剤に比較して高感度であり、さらに本発明に係る塗布試料では、驚くべきことに、迅速処理した場合でも通常処理と同等の感度を示した。また、迅速処理に伴うかぶりの増加は特に粒子表面にヨードを使用した乳剤において大き

な障害となったが、本発明の塗布試料では表面ヨード型乳剤(高感度)においても、低かぶり乳剤が得られた。かぶりは、特に{111}平板粒子で良好であった。また{111}平板粒子の比較では小サイズ粒子が大サイズ粒子よりも迅速処理と通常処理の差が小さかった。

【0105】

【発明の効果】本発明のハロゲン化銀カラー感光写真感光材料は迅速処理適性に優れる。このハロゲン化銀カラ*

*一写真感光材料を用いて迅速処理しても高感度であり、かぶりの増加が抑えられるという優れた作用効果を奏する。

フロントページの続き

| (51)Int. Cl. ⁷ | | 識別記号 | F I | | テ-マコード [*] (参考) |
|--|-------|-------|--|-------|--------------------------|
| G 0 3 C | 1/00 | 5 2 0 | G 0 3 C | 1/00 | B |
| | 7/00 | | 7/00 | 5 2 0 | |
| | 7/20 | | 7/20 | | |
| | 7/407 | | 7/407 | | |
| (72)発明者 出口 泰章 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内 | | | (72)発明者 米山 博之 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内 | | |
| | | | F タ-ム (参考) 2H016 AC00 AD00 BB01 BB02 BB04 BC02 2H023 AA00 BA02 BA03 BA04 | | |